REC'D 29 OCT 1999 MIPO PCT

PCT/JP99/04927

Jr 961 161. _ 日

本 国 PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT

10.09.99

€hV #3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office. 出願年月日

Date of Application:

1999年 3月30日

出願番号 Application Number:

平成11年特許顯第089433号

H Applicant (s): 人

日揮株式会社

PRIORITY **DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月15日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office



特平11-08943

【書類名】

特許願

【整理番号】

JGC98037B

【提出日】

平成11年 3月30日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C10G 07/06

C10L 01/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式

会社内

【氏名】

岡田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式

会社内

【氏名】

増子 芳節

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式

会社内

【氏名】

徳田 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式

会社内

【氏名】

佐々木 朝芳

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県半田市州の崎町2番110 日揮株式会社 衣浦

研究所内

【氏名】

井村 晃三

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式

会社内

特平11-089433

【氏名】

猪俣 誠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式

会社内

【氏名】

田沼 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004411

【氏名又は名称】 日揮株式会社

【代表者】 重久 吉弘

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許顯第326169号

【出願日】

平成10年10月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

平成11年特許顯第 10847号

【出願日】

平成11年 1月19日

【代理人】

【識別番号】

100091513

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 034359

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】 要約書 1

要

【包括委任状番号】 9401966

【プルーフの要否】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスタービン燃料油及びその製造方法並びに発電方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料油である原油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

この常圧蒸留工程で得られた軽質油を一括して触媒の存在下で加圧された水素 と接触させて脱不純物処理を行い精製油を得る第1の水素化処理工程と、

前記常圧残渣油を軽質油と重質油とに分離する、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程 、熱分解工程及び水蒸気蒸留工程から選ばれる第1の分離工程と、

この第1の分離工程にて得られた軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行い精製油を得る第2の水素化処理工程と、を含み、

前記第1及び第2の水素化処理工程で得られたガスタービン燃料油は、粘度が100℃で4cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が500ppm以下であり、原料油に対する収率が65%以上であることを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項2】 第1の水素化処理工程及び第2の水素化処理工程は共通の工程であることを特徴とする請求項1記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項3】 第1の分離工程にて得られた重質油を更に軽質油と重質油と に分離する、溶剤脱れき工程及び熱分解工程から選ばれる第2の分離工程を含み

この第2の分離工程にて得られた軽質油に対して第3の水素化処理工程を行い精製油を得、この精製油をガスタービン燃料油として用いることを特徴とする請求項1記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項4】 第1の水素化処理工程、第2の水素化処理工程及び第3の水素化処理工程の少なくとも2つは共通の工程であることを特徴とする請求項3記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項5】 第1の分離工程にて得られた重質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うと共に重質油の一部を分解し、精製油と重質油とを得る第4の水素化処理工程を含み、この第4の水素化処理工程で得

られた精製油をガスタービン燃料油として用いることを特徴とする請求項1または2記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項6】 原料油である原油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

この常圧蒸留工程で得られた軽質油を一括して触媒の存在下で加圧された水素 と接触させて脱不純物処理を行い精製油を得る第1の水素化処理工程と、

前記常圧残渣油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を 行うと共に重質油の一部を分解し精製油と重質油とを得る第5の水素化処理工程 と、を含み、

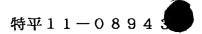
前記第1及び第5の水素化処理工程で得られたガスタービン燃料油は、粘度が 100℃で4cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0 . 5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が500ppm以下であり、原料油に 対する収率が65%以上であることを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法

【請求項7】 第5の水素化処理工程にて得られた重質油を更に軽質油と重質油とに分離する減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程及び熱分解工程から選ばれる第3の分離工程を含み、この第3の分離工程で得られた軽質油をガスタービン燃料油として用いることを特徴とする請求項6記載のガスタービン燃料油の製造方法

【請求項8】 ガスタービン燃料油を更に常圧蒸留して軽質なガスタービン 燃料油と、このガスタービン燃料油よりは重質なガスタービン燃料油とを得るこ とを特徴とする請求項1ないし7にいずれか記載のガスタービン燃料油の製造方 法。

【請求項9】 最終の分離工程にて得られた重質油は、ボイラーの燃料油として用いられるものであることを特徴とする請求項1、2、3、4、または7記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項10】 第4の水素化処理工程で得られた重質油はボイラーの燃料 として用いられるものであることを特徴とする請求項5記載のガスタービン燃料 油の製造方法。



【請求項11】 原料油は常圧蒸留工程の前に脱塩処理が行われることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載のガスタービン燃料油の製造方法

【請求項12】 原料油に基づいて得られた重質油を酸素により部分酸化して水素を生成し、この水素を水素化処理工程で用いる原料とすることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項13】 原油を常圧蒸留した常圧残渣油及び/または重油からなる 重質原料油を、軽質油と重質油とに分離する、減圧蒸留、溶剤脱れき、熱分解お よび水蒸気蒸留の各工程から選ばれる第1の分離工程と、

第1の分離工程で得られた軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させ て脱不純物処理を行ない精製油を得る第2の水素化処理工程と、

を含み、得られた精製油であるガスタービン燃料油は、粘度が100℃で4c St以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm 以下、Caが2ppm以下、硫黄が500ppm以下であり、重質原料油に対す る収率が40%以上であることを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項14】 第1の分離工程で得られた重質油をさらに軽質油と重質油とに分離する、溶剤脱れき及び熱分解の各工程から選ばれる第2の分離工程を含め、この第2の分離工程で得られた軽質油に対して第3の水素化処理工程を行ない精製油を得、この精製油をガスタービン燃料油とすることを特徴とする請求項13記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項15】 第1の分離工程で得られた重質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うとともに重質油の一部を分解し精製油と重質油とを得る第4の水素化処理工程を含み、この第4の水素化処理工程で得られた精製油をガスタービン燃料油とすることを特徴とする請求項13項記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項16】 原油を常圧蒸留した常圧残渣油及び/または重油からなる 重質原料油を、触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行う とともに重質油の一部を分解し精製油と重質油とを得る第5の水素化処理工程を 含み、 この第5の水素化処理工程で得られた精製油であるガスタービン燃料油は、粘度が100℃で4cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、 公が0.5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が500ppm以下であり、重質原料油に対する収率が40%以上であることを特徴とするガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項17】 第5の水素化処理工程で得られた重質油をさらに軽質油と 重質油とに分離する、減圧蒸留、溶剤脱れき及び熱分解の各工程から選ばれる第 3の分離工程を含み、第3の分離工程で得られた軽質油をガスタービン燃料油と することを特徴とする請求項16記載のガスタービン燃料油の製造方法。

【請求項18】 請求項1ないし17のいずれかに記載の製造方法により製造されたガスタービン燃料油。

【請求項19】 請求項18で製造されたガスタービン燃料油を燃料として ガスタービンを駆動させて発電を行う工程と、

前記ガスタービンから排出される高温排ガスを排熱回収ボイラーの熱源とし、 この排熱回収ボイラーにて発生した蒸気により蒸気タービンを駆動して発電を行 う工程と、を含むことを特徴とする発電方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

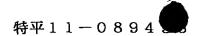
【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばガスタービン発電の燃料として用いられるガスタービン燃料油、その製造方法及びガスタービン燃料油を用いた発電方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

一般に石油火力発電においては、原油及び/または重油をボイラーの燃料として高圧スチームを発生させ、これにより蒸気タービンを回して発電を行っている。しかしながらこのシステムは発電効率が低く、現在高効率大型油焚きボイラーも開発されているが、発電効率としては40%前後にとどまっているのが現状で、大部分のエネルギーは回収されずに温室ガスとして放出されている。また同システムからの排ガス中には一定量のSOXが存在し、排煙脱硫処理はされている



ものの、一部分は大気へ放出され環境への影響が深刻化している。

[0003]

一方、天然ガスを熱源としてガスタービンを回して発電し、ガスタービンの高温排ガスから排熱を回収してスチームを発生し、スチームタービンを回して発電を行うガスタービンコンバインドサイクル発電システムがある。このシステムは発電効率が高くかつ発電単位当たりのCO2発生量が少なく、排煙中のSOX、NOXの排出量も極めて少ないため、注目されつつある。ところで天然ガスを原料とすると、ガス田からパイプラインで発電設備まで輸送するか、またはLNGを貯蔵、気化後、ガスタービンで燃焼しなければならず設備コストが高いという問題がある。

[0004]

このようなことから原油を原料としてガスタービンの燃料油を製造する方法が特開平6-207179号公報及び特開平6-209600号公報に記載されている。前者の公報の技術は、塩分含有量を0.5ppm以下に調整した低硫黄原油を常圧蒸留または減圧蒸留で分離し、硫黄含有量0.05重量%以下の低沸点留分からなるガスタービン燃料油を製造する方法である。また後者の公報の技術は、ガスタービンの排熱を利用して低硫黄原油を加熱し、次いでこの低硫黄原油に水素を作用させ、原油中の硫黄及び重金属の含有量を低減させて精製原油を回収し、これをガスタービンの燃料油とする方法である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

ところで環境問題から排煙中の硫黄化合物の量を極力抑えなければならない。 これは排煙脱硫装置を設けることにより解決できるが、ガスタービン燃料油を用いて発電を行う場合、排煙脱硫装置を設けると圧力損失により発電効率が低くなってしまうので、ガスタービン燃料油中の硫黄含有量を極力少なくする必要がある。このため上述の前者の公報の技術では、常圧蒸留または減圧蒸留を行うにあたり、焚き上げる量がかなり制限されてしまうので、軽質油つまりガスタービン燃料油を多くとることができず、低硫黄原油である中東原油を用いた場合でも原油に対し40%台の収率しか得られない。これ以上の収率を得ようとして焚き上



[0006]

また一般に入手が容易で安価な硫黄含有量が多い原油に適用した場合には、同じ量の軽質油を回収すると軽質油中の硫黄含有量が規定値を越え、ガスタービン燃料油としては不適確となり回収率はさらに低下せざるを得ず、技術的、経済的に採用することはできない。

[0007]

一方後者の公報には、メタノールを原料として水素を発生し、その水素を利用して原油を水素化精製する技術が開示されているが、これも低硫黄原油を想定しているため、硫黄含有量が多い原油に適用するには限界がある。更に水素化精製の対象が蒸留した軽質油でなく原油を直接に水素化処理するため、プロセス条件を原油中の重質油に合わせなくてはならないが、そうすると反応温度、圧力を高くし、反応時間(触媒との接触時間)も長くしなくてはならない。しかしながらこの場合原油中の軽質油の分解が進み過ぎてガスタービン燃料油中にLPG等が多量が含まれ、このためガスタービン燃料油を貯留するときに一部がガス化してしまうので、ある程度の加圧状態に耐えるタンクが必要になる。また反応温度、圧力が高いことから、水素化処理を行う反応容器の構造、材料のコストが高くなる上、反応時間が長いことから触媒担体部が大きくなって反応容器が大型化し、触媒の消費量も多くなる。

[8000]

本発明は、このような事情の下になされたものであり、その目的は原料油に対して高い収率でガスタービン燃料油を得ることのできるガスタービン燃料油を製造する技術及びその燃料油を用いた発電方法を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明のガスタービン燃料油の製造方法は、原料油である原油を常圧蒸留して 軽質油と常圧残渣油とに分離する常圧蒸留工程と、

この常圧蒸留工程で得られた軽質油を一括して触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行い精製油を得る第1の水素化処理工程と、

前記常圧残渣油を軽質油と重質油とに分離する、減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程 、熱分解工程及び水蒸気蒸留工程から選ばれる第1の分離工程と、

この第1の分離工程にて得られた軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行い精製油を得る第2の水素化処理工程と、を含み、

前記第1及び第2の水素化処理工程で得られたガスタービン燃料油は、粘度が100℃で4cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が500ppm以下であり、原料油に対する収率が65%以上であることを特徴とする。

この発明では、第1の分離工程にて得られた重質油を更に軽質油と重質油と に分離する、溶剤脱れき工程及び熱分解工程から選ばれる第2の分離工程を含み 、この第2の分離工程にて得られた軽質油に対して第3の水素化処理工程を行う ようにしてもよい。また第1の水素化処理工程、第2の水素化処理工程及び第3 の水素化処理工程の少なくとも2つは共通の工程とすることができる。

[0010]

本発明によれば、常圧蒸留工程の後に第1の水素化処理工程を行っているので、常圧蒸留工程では軽質油に入り込む硫黄や金属分の量を気にせず焚き上げることができる。また第1の分離工程の後に第2の水素化処理工程を行うので、第1の分離工程においても硫黄や金属分の量を気にせず軽質油を多く得ることができるように処理条件を決められる。このため原料油に対して高い収率でガスタービン燃料油を得ることができる。また目的物がガスタービン燃料油であるため、第1の水素化処理工程は、常圧蒸留塔から得られる複数種の軽質油を一括して水素化処理すれば足り、このようにすることによって設備コストを低く抑えることができる。

[0011]

そしてガスタービン燃料油の粘度が100℃で4cSt以下であれば燃焼性が 良好であるし、金属及び硫黄の含有量が上述のように極微量であれば、燃焼温度 も例えば1300℃程度と高温燃焼を行うことができる。

また本発明は、第1の分離工程にて得られた重質油を触媒の存在下で加圧され た水素と接触させて脱不純物処理を行うと共に重質油の一部を分解し精製油と重 質油とを得る第4の水素化処理工程を含み、この第4の水素化処理工程で得られた 精製油をガスタービン燃料油として用いてもよい。

[0012]

更に上述の第1の分離工程を水素化処理工程(第5の水素化処理工程)で置き換えてもよく、この場合第5の水素化処理工程にて得られた重質油を更に軽質油と重質油とに分離する減圧蒸留工程、溶剤脱れき工程及び熱分解工程から選ばれる第3の分離工程を含み、この第3の分離工程で得られた軽質油をガスタービン燃料油として用いてもよい。

[0013]

また上述のようにして得られたガスタービン燃料油を更に常圧蒸留して軽質のガスタービン燃料油と、このガスタービン燃料油よりは重質のガスタービン燃料油とを得るようにしてもよい。なお上記の分離工程のうち最終の分離工程にて得られた重質油あるいは第4の水素化処理工程で得られた重質油は、ボイラーの燃料油として用いることができる。

[0014]

そして本発明では、水素の原料は特に限定するものではないが、原料油に基づいて得られた重質油例えば第1の分離工程で得られた重質油を酸素により部分酸化して水素を生成し、この水素を水素化処理工程で用いる原料とすることができる。

[0015]

また本発明は、原油を常圧蒸留した常圧残渣油及び/または重油からなる重質 原料油を出発物質としてもよい。このような発明の一つとして軽質油と重質油と に分離する、減圧蒸留、溶剤脱れき、熱分解および水蒸気蒸留の各工程から選ば れる第1の分離工程と、

第1の分離工程で得られた軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させ て脱不純物処理を行ない精製油を得る第2の水素化処理工程と、

を含み、得られた精製油であるガスタービン燃料油は、粘度が100℃で4c St以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、Vが0.5ppm 以下、Caが2ppm以下、硫黄が500ppm以下であり、重質原料油に対す る収率が40%以上であることを特徴とする方法が挙げられる。

[0016]

この場合第1の分離工程で得られた重質油をさらに軽質油と重質油とに分離する、溶剤脱れき及び熱分解の各工程から選ばれる第2の分離工程を含み、この第2の分離工程で得られた軽質油に対して第3の水素化処理工程を行ない精製油を得、この精製油をガスタービン燃料油としてもよい。更には第1の分離工程で得られた重質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うとともに重質油の一部を分解し精製油と重質油とを得る第4の水素化処理工程を含み、この第4の水素化処理工程で得られた精製油をガスタービン燃料油としてもよい。

[0017]

また他の発明としては、原油を常圧蒸留した常圧残渣油及び/または重油からなる重質原料油を、触媒の存在下で加圧された水素と接触させて脱不純物処理を行うとともに重質油の一部を分解し精製油と重質油とを得る第5の水素化処理工程を含み、

この第5の水素化処理工程で得られた精製油であるガスタービン燃料油は、粘度が100℃で4cSt以下、アルカリ金属が1ppm以下、鉛が1ppm以下、 公が1ppm以下、Caが2ppm以下、硫黄が500ppm以下であり、重質原料油に対する収率が40%以上であることを特徴とする方法が挙げられる。この場合第5の水素化処理工程で得られた重質油をさらに軽質油と重質油とに分離する、減圧蒸留、溶剤脱れき及び熱分解の各工程から選ばれる第3の分離工程を含み、第3の分離工程で得られた軽質油をガスタービン燃料油としてもよい。

[0018]

以上において本発明は、上述の製造方法(により製造されたガスタービン燃料油も権利範囲に含まれ、更にこのガスタービン燃料油を燃料としてガスタービンを駆動させて発電を行う工程と、前記ガスタービンから排出される高温排ガスを排熱回収ボイラーの熱源とし、この排熱回収ボイラーにて発生した蒸気により蒸気タービンを駆動して発電を行う工程と、を含む発電方法も権利範囲とするもの

である。

[0019]

【発明の実施の形態】

図1は本発明のガスタービン燃料油の製造方法を実施するためのシステムを示す説明図である。以下に説明する各実施の形態では、水素化処理工程が行われ、処理を行う段階に応じて第1~第5の水素化処理工程として記載してある。これら水素化処理工程で得られたガスタービン燃料油は一般に混合して用いられ、各実施の形態では混合した場合を例にとって説明していくが、本発明は、混合せずに夫々別個のガスタービン燃料油として用いてもよい。

[0020]

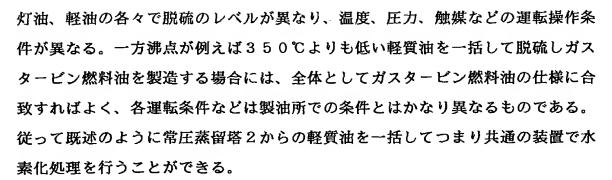
原料油1としては原油が用いられ、原料油は先ず脱塩処理部11にて従来の石油精製施設で行われている条件で脱塩処理される。この処理は、原料油を水と混合し、水相に塩分、泥分を移行させ、結果としてガスタービンに悪影響を及ぼすアルカリ金属を除去する。脱塩処理された原料油は常圧蒸留塔2に送られ、例えば340℃~370℃よりも沸点の低い軽質油21と沸点がそれを越える残渣油(常圧残渣油)22とに分離される。分離された軽質油21は第1の水素化処理装置3に送られる。

[0021]

ここで一般の石油精製施設の常圧蒸留塔2においては、軽質油の中で沸点の高いものから低いものまであるため、灯油、ガソリンなどといった具合に、いくつかの沸点領域毎に留分を取り出し、塔の上部から下方に亘って順に留分の取り出し口を設け、夫々の取り出し口から目的とする軽質油を取り出しているが、この実施の形態では例えば塔頂部から軽質油を一括して取り出し、つまり各留分が混合している状態で取り出し、水素化処理装置に送っている。ただし図2に示す如く、一般の常圧蒸留塔2のように複数の取り出し口から各沸点領域の留分を取り出し(図2の例では4つの取り出し口から取り出している)、これらを合流して水素化処理装置3に送り、ここで一括して水素化処理を行ってもよい。

[0022]

この点について更に述べると、一括脱硫自動車燃料油製造の場合、ガソリン、



[0023]

即ち常圧蒸留プロセスでは沸点の異なる複数種の軽質油が得られるが、目的物がガスタービン燃料油であるから、これらの軽質油を一括して水素化処理装置で処理することができ、このように一括処理を行うことにより設備のコストを低く抑えることができる。また本発明システムで適用する水素化処理技術は自動車燃料を生産する製油所での水素化処理工程とは異なり、例えば自動車燃料油では水素化時の油の着色が問題となり、それを抑えるため低温、高圧で運転するが、ガスタービン燃料油では色相でも問題がないため、高温運転が可能となり、従って低圧運転による反応器のコストの削減が可能となり、この点からも設備コストを低く抑えることができる。

[0024]

続いて水素化処理装置3及びその工程について図3を参照しながら述べると、軽質油21は、加圧された水素ガスと混合され、反応塔31の上部から反応塔31内に供給される。反応塔31内には担体に触媒を担持した触媒層32が設けられ、軽質油21及び水素ガスはこの触媒層32を通過して反応塔31の底部から送液管33を介して高圧タンク34内に流入する。軽質油21に含まれるつまり炭化水素分子の中に入り込んでいる微量のバナジウム、ニッケル、鉛等の重金属類(金属分は主に重質油に含まれているため極微量である)と、硫黄及び窒素とは、軽質油21及び水素ガスが触媒層32を通過するときに水素と反応して、炭化水素分子から脱離し、金属分は触媒表面に吸着され、硫黄や窒素は水素と反応して夫々硫化水素、アンモニアとなる。またアルカリ金属は油分中に含まれる若干の水分中に溶けているかまたは塩の形で存在するが、触媒表面で吸着される。

[0025]

そして反応塔31の底部からは例えば30~80kg/cm2 もの高圧ガスと油との混合流体が排出され、高圧タンク34にて水素ガスが分離される。水素ガスはコンプレッサCPにより昇圧されて反応塔31内に循環供給される。一方高圧タンク34にて分離された液体分は圧力調整弁PVを介して低圧タンク35内に送られ、圧力が例えば10%~30%程度低下し、このため液体(油)中に溶けている硫化水素やアンモニアなどの液化ガスが気化する。こうして分離された液体つまり精製油はガスタービン燃料油となる。35aはポンプである。また低圧タンク35で分離されたガス中には、未反応の水素ガスの他に、硫化水素、アンモニア等の水素化された化合物が含まれ、更に炭化水素分子の一部が切れて生成されたメタン、液化石油ガス留分から軽質ナフサまでの軽質油(ここでいう軽質油は前記軽質油21に対して更なる軽質な成分である。)も含まれている。前記タンク35にて分離されたガスは、不純物除去部36にて、そのガスに含まれている硫化水素、アンモニア、が除去される。

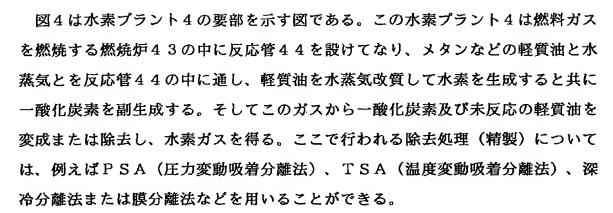
[0026]

不純物除去部36は例えば硫化水素やアンモニアを吸収するための吸収液の層を設け、この中にガスを通すことによって不純物が除去される。こうして不純物が除去されたガスは、未反応の水素ガス及びメタンなどの炭素数の少ない軽質油の混合ガスであり、この混合ガス42を水素プラント4に送り、混合ガス42中の軽質油を水素ガスの製造原料とし用いる。なお常圧蒸留2で分離された軽質油21の一部も水素プラントに送り、水素ガスの製造原料として用いる。また水素ガスの製造原料を重油に限定する場合には、始動時のみ外部からナフサを導入して運転する場合もある。

[0027]

一方既述のように反応塔31に供給される水素ガスは循環して使用されるが、この循環路37のガス中の水素ガスは次第に減少し、一方メタンなどの軽質油は次第に増加する。このため水素ガスの割合が少なくなるのを防ぐため水素プラント4から循環路37に水素ガス41を補充し、水素化処理が確実に行われるようにしている。

[0028]

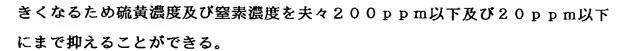


[0029]

ここで本発明の第1~第5の水素化処理工程は、触媒の存在下で加圧された水素と接触させ、1)硫黄化合物など不純物の除去を目的とする水素化脱硫、2)不飽和炭化水素の飽和などによる性状の改良を目的とする水素化精製、3)油分の軽質化を目的とする水素化分解、のいずれの反応を含んでもよく、第1の水素化処理工程は上記1)を主な目的とし、第2及び第3の水素化処理工程は1)、2)を主な目的とし、第4および第5の水素化処理工程は1)~3)いずれをも主な目的としている。

[0030]

第1の水素化処理装置3で行われるプロセスについて述べると、従来の石油精製では、軽質油留分中のナフサ、灯軽油等を別々に対象にして狭い沸点範囲の留分を水素化処理しているのに対し、本発明では常圧蒸留で蒸留された留分のすべてを一括して水素化処理する。従って水素化処理量が大幅に増加し、従来とは大きく異なる。水素化処理の水素ガスの圧力、反応温度等の条件については油種、目的精製度等に応じて温度330から380℃、水素ガスの圧力20kg/сm2~80kg/сm2で選択でき、特に水素ガスの圧力を30~70kg/сm2の範囲とすることが好ましい。また、触媒は従来公知の水素化処理触媒を任意に選択できるが、Ni、Mo、Coの硫化物をアルミナに担持した触媒が好ましい。アラビアン・ライト油を用いた場合、水素ガスの圧力を例えば30~50kg/сm2に設定することによりガスタービン燃料油の硫黄濃度を450ppm以下、窒素濃度を30ppm以下にすることができるが、水素ガスの圧力を40~70kg/сm2まで高めればオイル成分の分子への水素の衝突エネルギーが大



[0031]

一方前記常圧蒸留塔2で分離された残渣油(常圧残渣油)22は減圧蒸留塔5に送られここで常圧残渣油の中でも軽い成分である、例えば常圧沸点で565℃よりも低い軽質油(減圧軽質油)51と、重い成分である、常圧沸点がそれを越える重質油(減圧残渣油)52とに分離される。軽質油51は第2の水素化処理装置6に送られ、水素化処理される。

[0032]

この第2の水素化処理装置6にて用いられる水素ガスは前記水素プラント4から供給され、また第2の水素化処理装置6で得られたメタンなどの炭素数の低いガスは水素プラント4に製造原料として送られる。なお第2の水素化処理装置6における水素ガスの圧力を30~60kg/cm2とすれば、既述のアラビアン・ライト油を原料とした場合、硫黄濃度及び窒素濃度を夫々2000ppm以下及び200ppm以下にすることができるが、水素ガスの圧力を50~100kg/cm2とすれば硫黄濃度及び窒素濃度を夫々1000ppm以下及び100ppm以下にまで抑えることができる。

[0033]

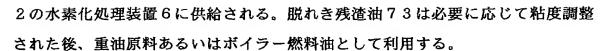
こうして第2の水素化処理工程で得られた軽質油は第1の水素化処理装置3で得られた軽質油(ガスタービン燃料油)と混合して(混合工程)ガスタービン燃料油として利用する。

[0034]

減圧蒸留塔5で分離された重質油(減圧残渣油)52は、溶剤脱れき装置(溶剤抽出装置)71で軽質油である脱れき油72と重質油である脱れき残渣油73 とに分離される。この分離は、例えば塔の上部及び下部から夫々減圧残渣油52 及び溶剤を供給してこれらを向流接触させ、減圧残渣油52中の軽質油と重質油とを溶剤に対する溶解度の違いにより分離することによって行われる。

[0035]

分離された脱れき油72は前記減圧蒸留塔5からの軽質油51と混合されて第



[0036]

以上においてこの実施の形態で行われる処理と特許請求の範囲における工程とを対応させておくと、第1の水素化処理装置3で行われる処理及び第2の水素化処理装置で行われる処理は夫々第1の水素化処理工程及び第2の水素化処理工程に相当し、減圧蒸留5で行われる減圧蒸留及び溶剤脱れき装置71で行われる処理は夫々第1の分離工程及び第2の分離工程に相当する。

[0037]

上述の実施の形態により、「課題を解決するための手段」の項で述べた成分規定を満足するガスタービン燃料油が得られる。そして常圧蒸留工程及び減圧蒸留工程の後に各々水素化処理工程を行っているので、各蒸留工程では硫黄や重金属分の量を気にせず上に焚き上げることができるので軽質油を多くとることができ、結果として原油を原料油とした場合には、原油に対して65%以上、好ましくは70~90%(重量比)と高い収率でガスタービン燃料油を得ることができる。また、常圧蒸留残渣および/または重油からなる重質原料油を出発原料油とした場合には、重質原料油に対して40%以上、好ましくは40~75%(重量比)でガスタービン燃料油を得ることができる。

[0038]

具体的には、原料油として原油(100)を常圧蒸留塔2に供給したとすると軽質油(60)、常圧残渣(40)の割合で蒸留を行うことができ、常圧残渣(40)に対して減圧蒸留塔5にて軽質油(20)、減圧残渣(20)の割合で蒸留できる。さらに、減圧残渣(20)に対して溶剤脱れき装置71にて脱れき油(10)、脱れき残渣(10)の割合で処理することができる。原油を出発原料油とした場合には、ガスタービン燃料油を軽質油(60)、減圧軽質油(20)および脱れき油(10)の合計で90%の収率となる。脱れき処理を実施しない場合においても80%の収率である。本発明においては、原料油の種類の相違による幅を考慮して、原油を出発物資とした場合には65%以上、好ましくは70~90%の収率でガスタービン燃料油を得ることができる。



また、常圧残渣油および/または重油からなる重質原料油(100)を出発物資とした場合には、減圧蒸留塔5にて軽質油(50)、減圧残渣(50)で蒸留でき、さらに減圧残渣(50)を溶剤脱れき処理装置71にて脱れき油(25)、脱れき残渣油(25)を得ることができる。したがって重質原料油の出発物資では、ガスタービン燃料油を減圧軽質油(50)、溶剤脱れき油(25)の合計として75%の収率であり、脱れき処理をしない場合でも50%の収率でガスタービン燃料油を得ることができる。なお図1においては、重油を脱塩処理部12で脱塩処理して減圧蒸留塔5に供給する場合を点線で示してある。本発明においては、原料油の種類の相違による幅を考慮して、上記重質原料油を出発物資とした場合には40%以上、好ましくは40~75%の収率でガスタービン燃料油を得ることができる。

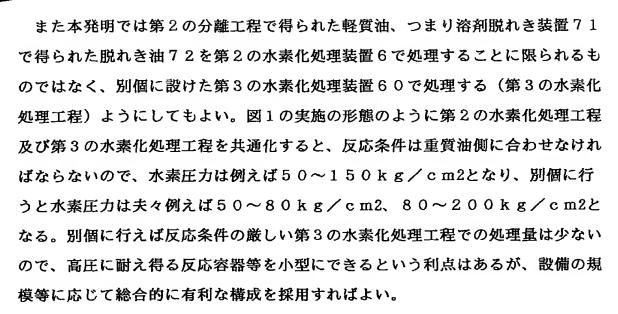
[0040]

また原油をそのまま水素化処理するのではなく、蒸留工程の後に軽質油に対して水素化処理を行うので、反応条件は軽質油に合わせればよく、従って反応圧力、温度はそれ程高くしなくて済むし、反応時間も短くて済み、設備がその分簡素化できる。更にガスタービン燃料油を目的としているので既述したように蒸留工程で得られた各留分に対して水素化処理を行うことなく、これらを一括して水素化処理でき、こうしたことから水素化処理を行っているとはいっても、全体としては簡単なプロセスで行うことができる。

[0041]

以上において図1に点線で示したように溶剤脱れき装置71に重油を供給して もよいし、図には示していないが減圧蒸留塔5に重油を供給してもよい。このよ うな供給は、本発明である常圧蒸留塔2に原油を供給して行われる一連の工程に 影響を与えるものではない。つまりこの場合も原油に基づいて得られたガスター ビン燃料油の量についてみれば当該原料油に対する収率に影響を与えるものでは なく、追加原料(重油)に対応してガスタービン燃料油の量が増えるにすぎず、 本発明の権利範囲から外れるものではない。

[0042]



[0043]

なお本発明では、例えば図5に示すように第1~第3の水素化処理工程を行う 場合、第1の水素化工程及び第3の水素化工程を共通の工程としてもよいし、第 1~第3の水素化処理工程を共通の工程としてもよい。

[0044]

本発明は、常圧蒸留装置2の残渣油22を分離する第1の分離工程を行う手法としては、減圧蒸留に限らず水蒸気蒸留法、溶剤脱れき法、あるいは残渣油22を例えば430~490℃まで加熱して熱エネルギーにより炭化水素分子を切断して軽質油と重質油とを得る熱分解法などであってもよい。図6は第1の分離工程を溶剤脱れき法により行う実施の形態を示した図であり、常圧残渣油22を溶剤脱れき装置81に供給し、先の実施の形態で述べたように常圧残渣油22の中でも軽質な軽質油(溶剤脱れき油)82と重質な重質油(溶剤脱れき残渣油)83とに分離し、軽質油82を第2の水素化処理装置6に供給している。

[0045]

図6の実施の形態では第2の分離工程を行っていないが、溶剤脱れき残渣油8 3に対して図1の実施の形態のように第2の分離工程を行ってもよい。第2の分離工程は既述の熱分解工程であってもよい。

[0046]

また第1の分離工程で分離された重質油に対し、水素化処理を行ってもよい。

図7はこのような実施の形態を示す図であり、溶剤脱れき装置81にて分離された重質油(脱れき残渣油)83を第4の水素化処理装置91に供給し、軽質油92と重質油93とに分離する。

[0047]

このような実施の形態によれば第1の分離工程(この例では溶剤脱れき工程)で分離された重質油からもガスタービン燃料油を得ているので原料油からのガスタービン燃料油の回収率がより高いという利点がある。なお原料油の一部を溶剤脱れき装置81で分離された重質油83と混合して第4の水素化処理装置91に供給してもよい。

[0048]

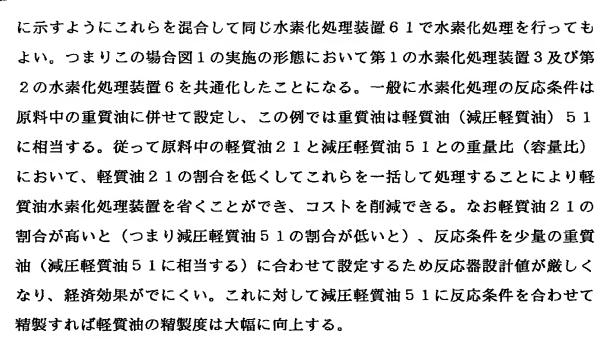
そしてまた本発明では図8に示すように、常圧蒸留工程にて分離された残渣油22を第5の水素化処理装置101に供給し、ここで第5の水素化処理工程である水素化処理を行って軽質油102と重質油103とに分離し、軽質油102を第1の水素化処理装置3で得たガスタービン燃料油と混合して利用するようにしてもよい。

[0049]

また重質油103は溶剤脱れき装置111に供給され、軽質油(脱れき油)112と重質油(脱れき残渣油)113とに分離される。分離された軽質油112は例えば第5の水素化処理装置101で得られた軽質油102と混合してガスタービン燃料油として利用し、重質油113は例えばボイラー燃料として利用される。なお第3の分離工程は溶剤脱れき工程に限られず既述の熱分解工程や減圧蒸留工程などであってもよい。このような実施の形態においても原料油からのガスタービン燃料油の回収率を65%以上好ましくは70~90%とすることができる。なお図7及び図8で述べた第3あるいは第5の水素化処理装置91(101)においても、ここで生成されたメタンなどの軽質油(気体)は水素プラント4へ送られて水素ガスの製造原料として用いられる。

[0050]

また本発明は、常圧蒸留塔2で得られた軽質油21と減圧蒸留塔5で得られた 軽質油(減圧軽質油)51とを別々の水素化処理装置で処理する代わりに、図9



[0051]

図9の例では第1の分離工程として減圧蒸留を例に挙げているが、これに限らず他のプロセスによる第1の分離工程で得られた軽質油と前記軽質油21とを水素化処理装置61にて一括処理するようにしてもよい。

[0052]

水素化処理装置 6 1 で行われるプロセスにおいて、アラビアン・ライト油を用いた場合、水素ガスの圧力を例えば 3 0~6 0 kg/cm2 に設定することによりガスタービン燃料油の硫黄濃度を 5 0 0 p p m以下、窒素濃度を 5 0 p p m以下にすることができるが、水素ガスの圧力を 5 0~1 0 0 kg/cm2 まで高めれば硫黄濃度及び窒素濃度を失々 3 0 0 p p m以下及び 3 0 p p m以下にまで抑えることができる。

[0053]

上述のようにして水素化処理装置 6 1 にて一括処理して得られた精製油は、十分ガスタービン燃料油として使用できるものであるが、図10に示すようにこの精製油を常圧蒸留圧塔 6 2 で例えば 3 5 0 ℃で蒸留して、得られた軽質油を高品質(軽質な)ガスタービン燃料油とし、残渣油をその高品質のものよりは重質なガスタービン燃料油として使用してもよい。

[0054]

本発明では、既述の第1の分離工程、第2の分離工程及び/または第3の分離工程で得られた重質油を酸素ガスにより部分酸化して水素を生成し、その水素を水素化処理装置で使用するようにしてもよい。この水素化処理装置は、第1~第4の水素化処理工程のいずれで用いられる水素化処理装置であってもよい。図11はこのような方法の一例として、溶剤脱れき装置81からの残渣油を部分酸化し、ここで得られた水素を第1の水素化処理装置3及び第2の水素化処理装置6に供給する場合を示している。63は空気から酸素を取り出す酸素プラント、64は部分酸化装置である。部分酸化するための重質油としては、溶剤脱れき装置81に限らず減圧蒸留塔5など他のプロセスにおける第1の分離工程で得られた残渣油であってもよいし、あるいは第2、第3の分離工程で得られた重質油であってもよい。

[0055]

図12は部分酸化装置64の一例を簡略化して示す図である。この装置では、重質油と高圧スチームとを予め加熱し酸素と共に反応炉65内に噴射し、例えば1200℃~1500℃、2~85kg/cm2のプロセス条件で部分酸化反応によりCOとH2とを主成分とするガスを生成する。次いでこのガスを反応炉65の下部側の急冷室にて水により例えば200~260℃まで急冷する。この際未反応炭素の大部分が除去されると共に後続のCO転化プロセスに必要なスチームがガス中に供給される。このガスは、洗浄塔66に送られて僅かに残っている未反応炭素を完全に除去し、更にCO転化器67に送られて例えばコバルトーモリブデン系の触媒により残存COをスチームとの反応によりCO2に変える。その後酸性ガス吸収塔68にてCO2などの酸化性ガスが吸収され、純度の高い水素ガスが取り出される。

[0056]

本発明で得られたガスタービン燃料油は例えば発電に利用することができ、その例を図13に示す。ガスタービン燃料油は、燃焼ノズルで燃焼されてその燃焼ガスによりガスタービン201が駆動され、発電機202から電力が取り出される。一方このガスタービン201から排出された高温排ガスは排熱回収ボイラ203に供給され、排ガスの熱によりスチームを発生させる。このスチームにより

スチームタービン204が駆動され、発電機205から電力が取り出される。このようにして発電を行えば、ガスタービン燃料油の排熱が有効利用でき、効率の 高い発電を行うことができる。

[0057]

【実施例】

(実施例1)

原油として市場において最も容易に調達可能なアラビアンライト原油(S含量 1.77重量%)を用い、図1に示すシステムによりガスタービン燃料油を製造した。常圧蒸留工程では沸点が350℃よりも低い軽質油21と沸点がそれより高い重質油22とに分離し、第1の水素化処理工程における水素ガスの圧力を45kg/cm2に設定してガスタービン燃料油を得た。また減圧蒸留工程では沸点(常圧時の沸点)が565℃よりも低い軽質油51と沸点がそれよりも高い重質油52とに分離し、第2の水素化処理における水素ガスの圧力を55kg/cm2に設定してガスタービン燃料油を得、第1の水素化処理で得られたガスタービン燃料油と混合した。この混合油であるガスタービン燃料油においては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、V及び鉛は検出されず、硫黄濃度はおよそ430ppm、粘度は100℃で1.3cStであった。原料油に対するガスタービン燃料油の収率は84%であった。またこのガスタービン燃料油はガスタービン、燃料油の収率は84%であった。またこのガスタービン燃料油はガスタービン入り口温度1300℃のガスタービンでの使用が可能であった。

[0058]

原油からのエネルギーは全て電力(ガスタービン及びボイラー発電)に転換するとしてシミュレーションを実施した。尚精製プラントでの所内消費率は4%とし、コンバインドサイクルガスタービン発電効率49%、ボイラー発電効率38%に設定した。以上の条件下において精製プラントへの原油供給を熱量換算で100単位とし、最終的な電力回収量を算定したところ、熱量換算において45.7単位の電力エネルギー回収が可能となった。

[0059]

(比較例1)

原油としてアラビアンライト油を用い、特開平6-207179によりガスタ

ービン燃料油を製造した。同報では塩分濃度を 0.5 p p m以下に調整した低硫 黄原油を原料とし、 0.05 w t %以下のガスタービン燃料油を製造するとして いる。アラビアンライト油は低硫黄原油と定義するには硫黄が多いが、現在市場 においても最も安定的に供給可能な原油であるところから、本原油より特開平 6 - 207179に基づき硫黄濃度 0.05 w t %以下の石油留分を蒸留法により 分離した。本報からのガスタービン燃料油は、沸点領域 245℃までの軽質ナフサから灯油留分に限られ、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 V 及び鉛は検出されず、硫黄濃度はおよそ470 p p m、粘度は100℃で0.3 c S t と高品質であったが、原料油に対するガスタービン燃料油の収率は24%と極めて低い回収率であった。

[0060]

精製プラントでの所内消費率を3%とする以外、実施例1と同じ条件下においてシミュレーションを実施した。精製プラントへの原油供給を熱量換算で100単位とし、最終的な電力回収量を算定したところ、熱量換算において39.5単位の電力エネルギー回収ができるのみで本発明に比べエネルギー有効利用の観点から著しく劣後していることが判明した。

[0061]

(実施例2)

中東原油の中において比較的低硫黄原油であるオマーン原油を例にとり、図1に示すシステムによりガスタービン燃料油を製造した。オマーン原油は硫黄濃度が0.94wt%で、特開平6-207179で述べられている低硫黄原油に相当する。常圧蒸留工程では沸点が350℃よりも低い軽質油21と沸点がそれより高い重質油22とに分離し、第1の水素化処理工程における水素ガスの圧力を40kg/cm2に設定してガスタービン燃料油を得た。また減圧蒸留工程では沸点(常圧時の沸点)が565℃よりも低い軽質油51と沸点がそれよりも高い重質油52とに分離し、第2の水素化処理における水素ガスの圧力を50kg/cm2に設定してガスタービン燃料油を得、第1の水素化処理で得られたガスタービン燃料油と混合した。この混合油であるガスタービン燃料油においては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、V及び鉛は検出されず、硫黄濃度はおよそ41

Oppm、粘度は100Cで1. 1cStであった。原料油に対するガスタービン燃料油の収率は85%であった。またこのガスタービン燃料油はガスタービン 入り口温度 1300Cのガスタービンでの使用が可能であった。

[0062]

原油からエネルギーは全て電力(ガスタービン及びボイラー発電)に転換するとしてシミュレーションを実施した。尚精製プラントでの所内消費率は4%とし、コンバインドサイクルガスタービン発電効率49%、ボイラー発電効率38%に設定した。以上の条件下において精製プラントへの原油供給を熱量換算で100単位とし、最終的な電力回収量を算定したところ、熱量換算において45.8単位の電力エネルギー回収が可能となった。

[0063]

(比較例2)

実施例2と同様にオマーン原油を例にとり特開平6-207179によりガスタービン燃料油を製造した。製造法は比較例1と同様で、本原油より特開平6-207179に基づき硫黄濃度0.05wt%以下の石油留分を蒸留法により分離した。本報からのガスタービン燃料油は、沸点領域250℃までの軽質ナフサから灯油留分に限られ、アルカリ金属、アルカリ土類金属、V及び鉛は検出されず、硫黄濃度はおよそ490ppm、粘度は100℃で0.45cStであったが、低硫黄原油であっても、蒸留分離ガスタービン燃料油の収率は35%と極めて低い回収率であった。

[0064]

精製プラントでの所内消費率を3%とする以外、実施例2と同じ条件下においてシミュレーションを実施した。精製プラントへの原油供給を熱量換算で100単位とし、最終的な電力回収量を算定したところ、熱量換算において40.7単位の電力エネルギー回収ができるのみで、低硫黄原油であっても、本発明に比べエネルギー有効利用の観点から著しく劣後していることが判明した。

[0065]

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、原油を常圧蒸留し、その軽質油に対して水素化

処理を行うと共に、常圧残渣に対して分離処理あるいは水素化処理を行って、得られた軽質油に対して水素化処理を行い、その精製油をガスタービン燃料油としているため、品質の高いガスタービン燃料油を高い収率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明方法を実施するためのシステムの一例を示す説明図である。

【図2】

上記システムにおいて常圧蒸留塔からの軽質油の取り出し方法の他の例を示す説明図である。

【図3】

水素化処理装置の一例を示す説明図である。

【図4】

水素プラントの要部の一例を示す説明図である。

【図5】

本発明方法を実施するためのシステムの他の例を示す説明図である。

【図6】

本発明方法を実施するためのシステムの更に他の一例を示す説明図である。

【図7】

本発明方法を実施するためのシステムの更にまた他の例を示す説明図である

【図8】

本発明方法を実施するためのシステムの上記の例以外の他の例を示す説明図である。

【図9】

本発明方法を実施するためのシステムの上記の例以外の他の例を示す説明図である。

【図10】

本発明方法を実施するためのシステムの上記の例以外の他の例を示す説明図である。



【図11】

本発明方法を実施するためのシステムの上記の例以外の他の例を示す説明図である。

【図12】

図10に示す部分酸化設備の一例の概略を示す説明図である。

【図13】

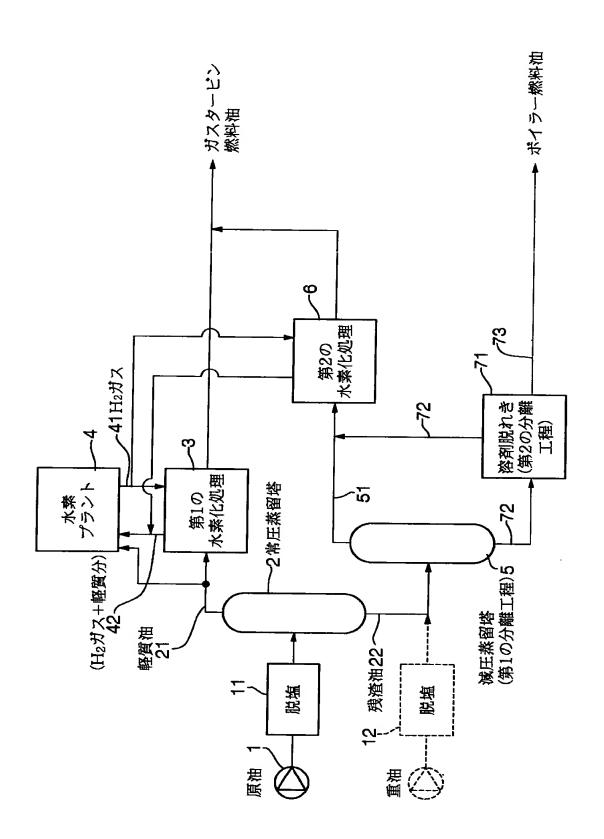
本発明で得られるガスタービン燃料油の使用方法の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

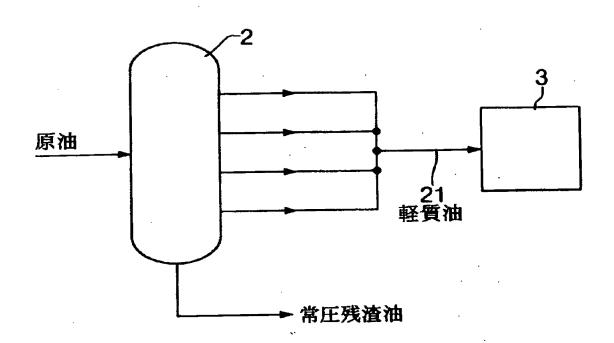
- 1 原料油
- 11 脱塩処理部
- 2 常圧蒸留塔
- 21 軽質油
- 22 常圧残渣油
- 3 第1の水素化処理装置
- 4 水素プラント
- 5 減圧蒸留塔
- 6 第2の水素化処理装置
- 60 第3の水素化処理装置
- 71 溶剤脱れき装置
- 81 溶剤脱れき装置
- 91 第4の水素化処理装置
- 101 第5の水素化処理装置
- 61 水素化処理装置
- 64 部分酸化装置
- 201 ガスタービン
- 203 排熱回収ボイラー
- 204 スチームタービン

【書類名】図面

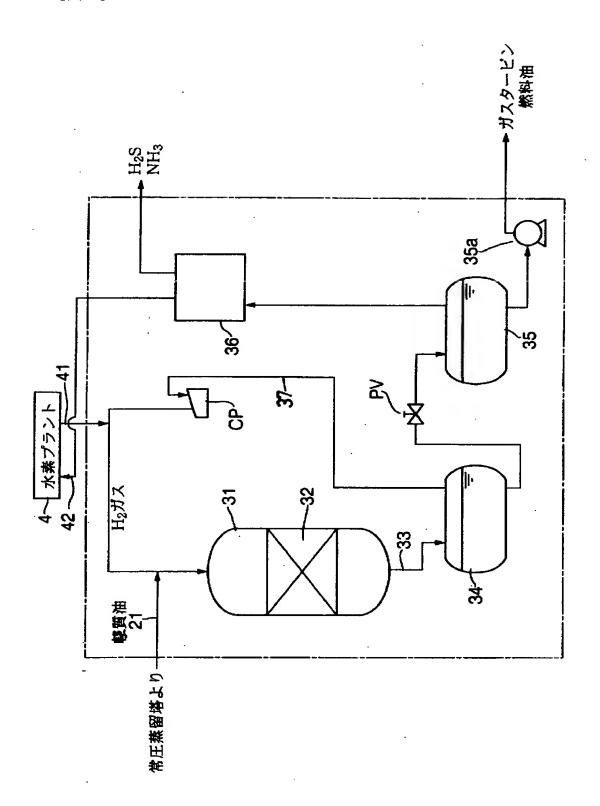
【図1】



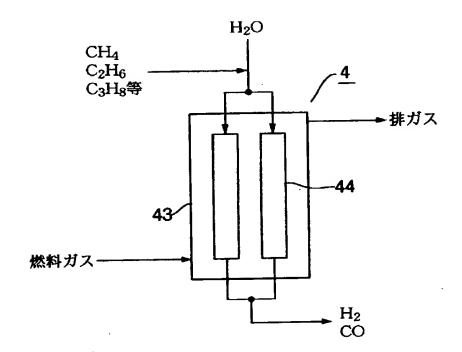
【図2】



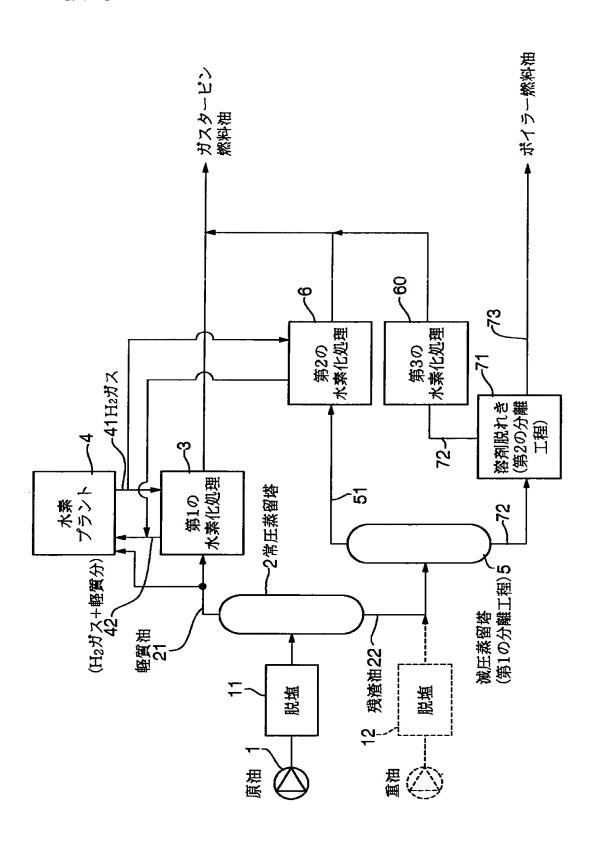
【図3】



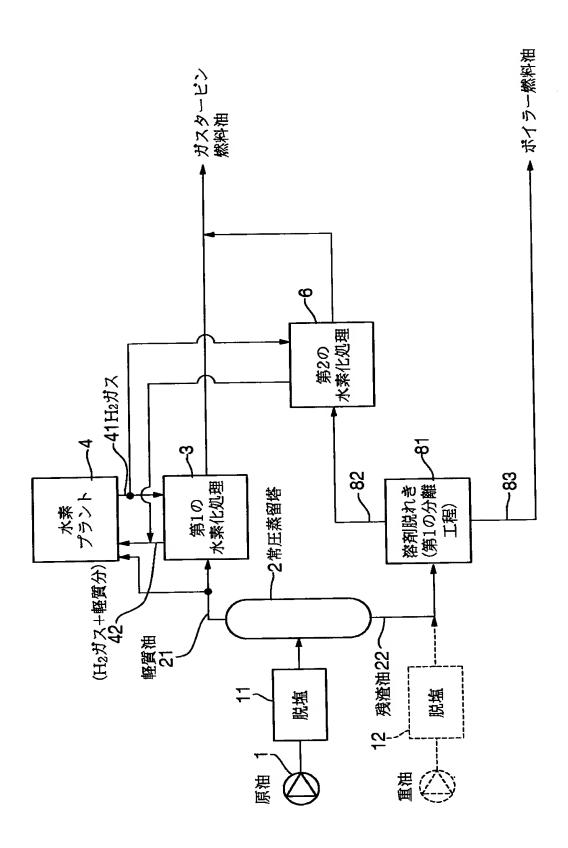
【図4】



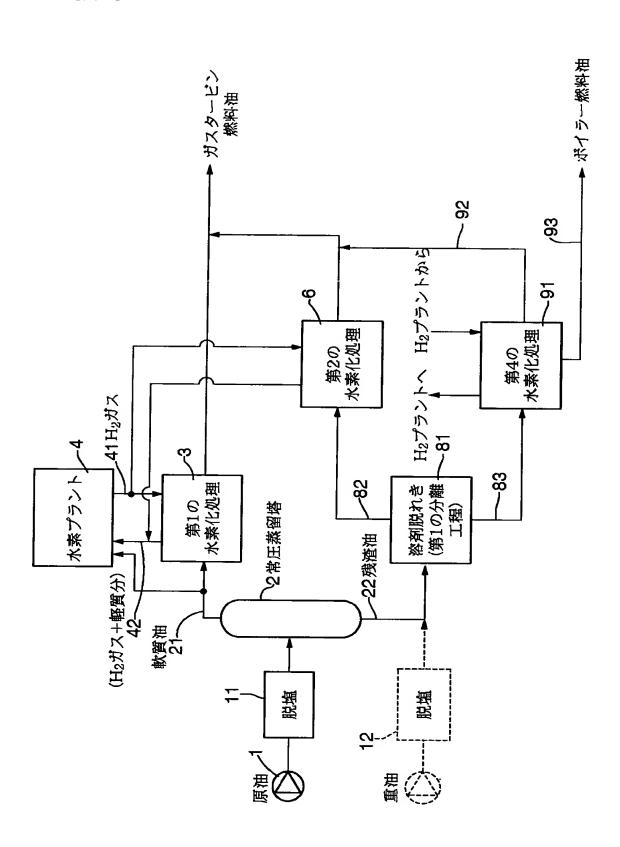
【図5】



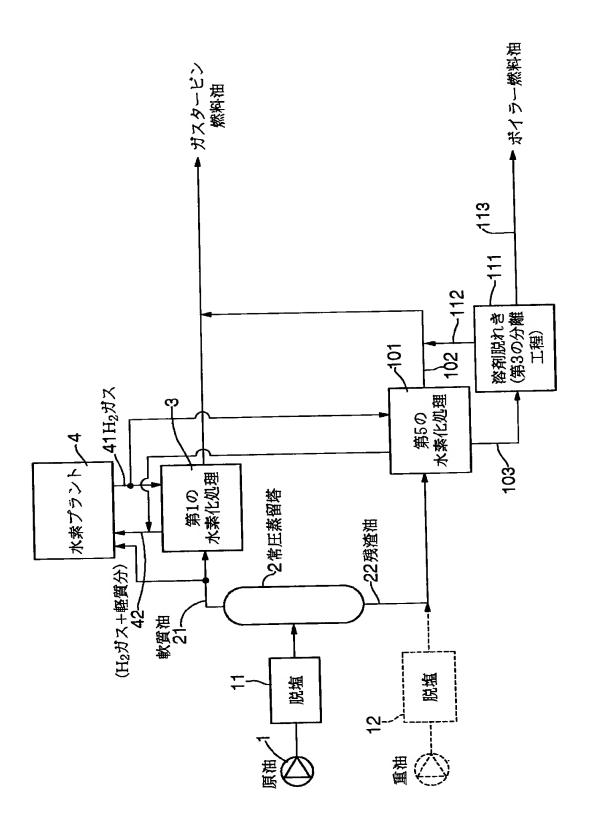
【図6】



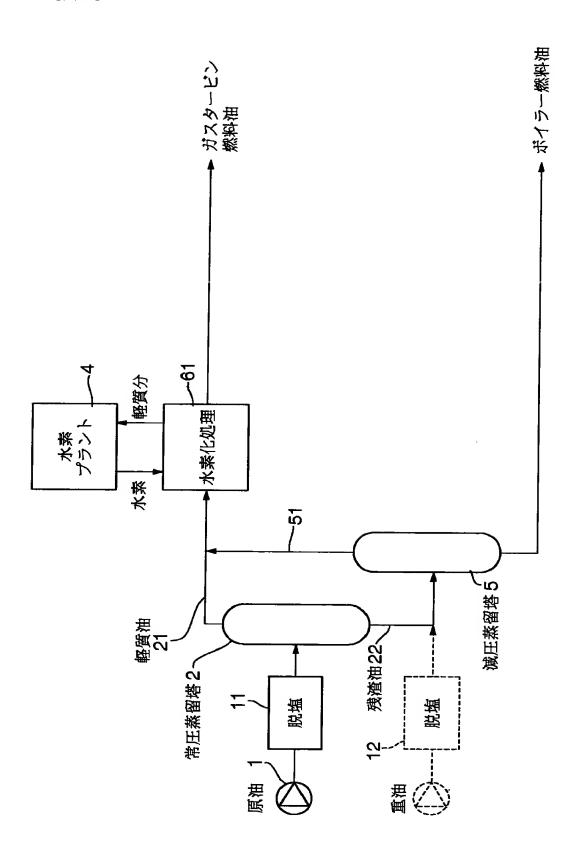
【図7】



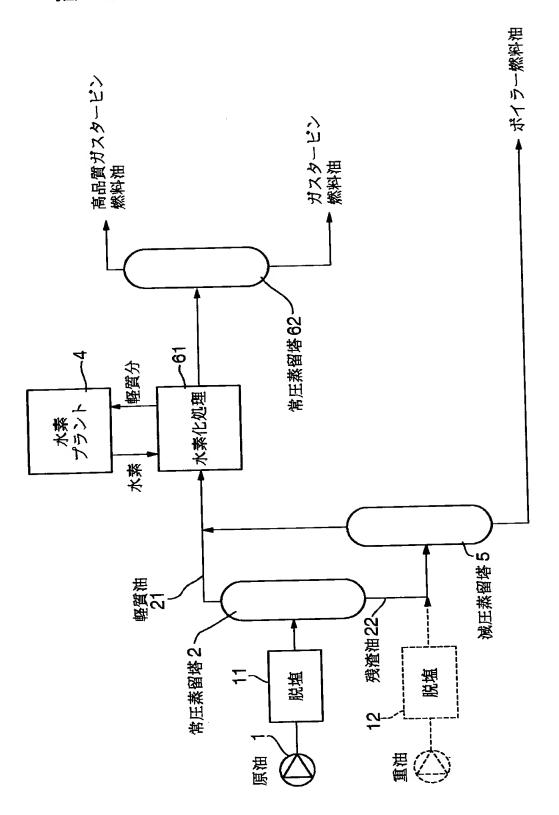
[図8]



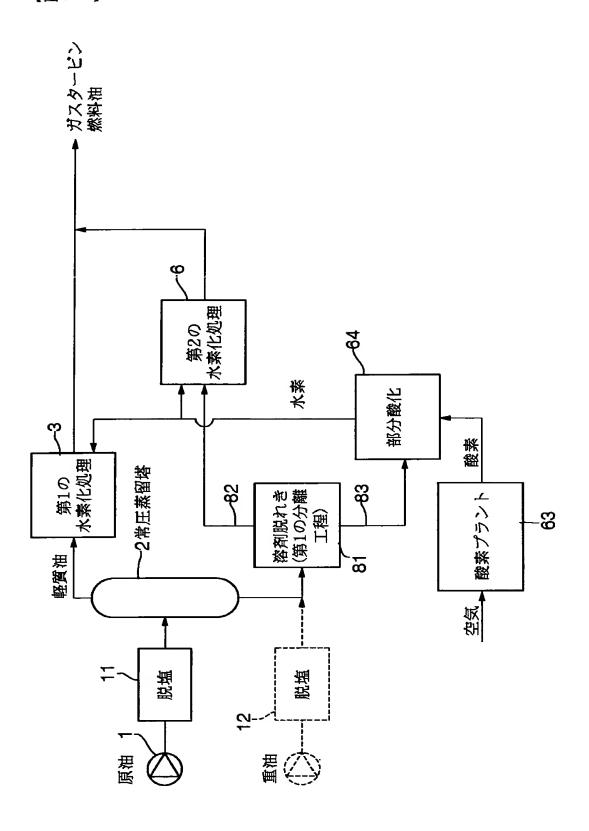
【図9】



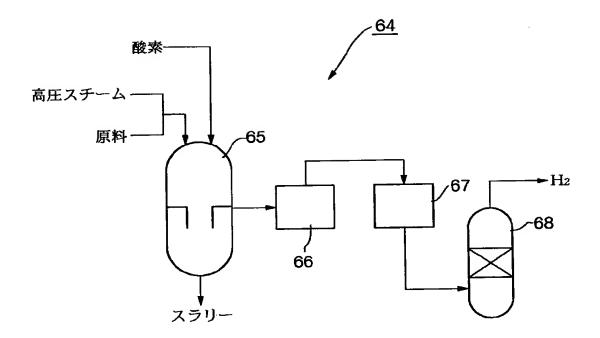
【図10】



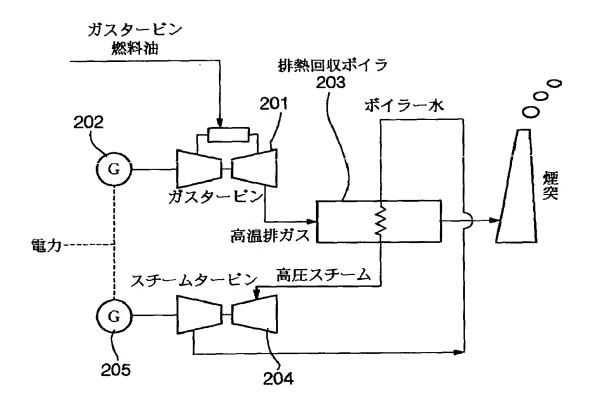
【図11】



【図12】



【図13】





【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 高品質なガスタービン燃料油を高い収率で得ること。

【解決手段】 原油を常圧蒸留して軽質油と常圧残渣油とに分離し、前記軽質油を触媒の存在下で加圧された水素と接触させて第1の水素化精製工程を行う。この場合常圧蒸留塔から得られる複数種の軽質油を一括して水素化精製する。また前記常圧残渣油を軽質分と重質分とに分離し、得られた軽質分を触媒の存在下で第2の水素化精製を行って、その精製油(軽質分)を第1の水素化精製で得られた精製油と混合し、その混合油をガスタービン燃料油として用いる。

【選択図】

図 1



出願人履歴情報

識別番号

[000004411]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名

日揮株式会社

